

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN #1

(11)Publication number : 05-170996

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

C08L 33/10

C08K 5/521

(21)Application number : 03-340819 (71)Applicant : SUMITOMO  
CHEM CO LTD  
MARUBISHI  
YUKA KOGYO KK

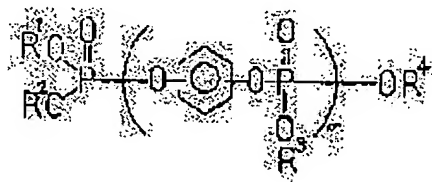
(22)Date of filing : 24.12.1991 (72)Inventor : FUJITAKA  
MICHIO  
HISADA  
HARUHIKO

## (54) FLAME-RETARDANT ACRYLIC RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin composition consisting of an acrylic resin and a specific polyphosphate compound, having high flame retardancy and causing no lowering of mechanical strength and softening point, free from coloration and suitable for electric and electronic parts, automobile parts, building materials, etc.

CONSTITUTION: The objective flame-



retardant acrylic resin composition having high flame retardancy, causing no lowering of mechanical strength and lowering of softening point and free from coloration is obtained by blending (A) an acrylic resin such as methacryl resin with (B) a flame retardant consisting of a polyphosphate compound expressed by formula I [R1 to R4 are phenyl or groups of formula II, formula III, etc.; (n) is 1-5] (e.g. phenyl-credylhydroquinonepolyphosphate) with a mixer and subjecting the blend to flat plate extrusion with 40 mm extruder equipped with T die at 250°C and forming a molding consisting of extruded sheet, etc., through three polishing rolls heated to about 100°C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.12.1998

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of  
application other than the  
examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number] 3254706

[Date of registration] 30.11.2001

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 11.04.2003

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170996

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 L 33/10

C 0 8 K 5/521

識別記号

L H Z

庁内整理番号

7921-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-340819

(22)出願日 平成3年(1991)12月24日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71)出願人 000157717

丸菱油化工業株式会社

大阪府大阪市都島区友淵町3丁目7番12号

(72)発明者 藤高 理夫

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学  
工業株式会社内

(72)発明者 久田 晴彦

大阪市都島区友淵町3丁目7番12号 丸菱  
油化工業株式会社内

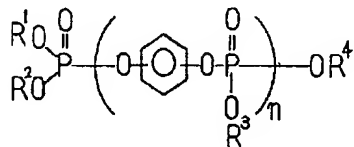
(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 難燃性アクリル系樹脂組成物

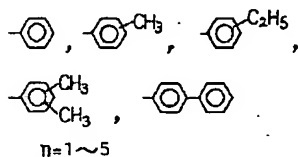
(57)【要約】

【目的】 アクリル系樹脂組成物において、難燃性が高く、しかも、機械的強度の低下、軟化点の低下がなく、又、着色もないものを提供する。

【構成】 アクリル系樹脂及び下記一般式で表わされるポリホスフェート化合物からなる難燃性アクリル系樹脂組成物。



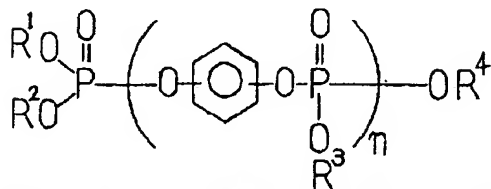
式中R<sup>1</sup> , R<sup>2</sup> , R<sup>3</sup> , R<sup>4</sup> 及びnは以下の通り。



【特許請求の範囲】

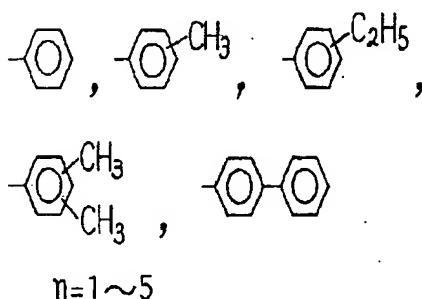
【請求項1】 アクリル系樹脂及び下記〔化1〕式で表わされるポリホスフェート化合物から成る難燃性アクリル系樹脂組成物。

【化1】



式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は下記〔外1〕で示されるものの1つである。

【外1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、難燃性能に優れたアクリル系樹脂組成物に関する。詳しくはアクリル系樹脂にポリホスフェート化合物を配合した難燃性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリル系樹脂は、その優れた光学特性、機械特性、耐水性、耐薬品性及び電気絶縁性が優れ、その上成形加工が容易であるため、建築材料、電気機器用材料、自動車用材料及び雑貨等として広範囲に使用されている。しかし、アクリル系樹脂は、合成樹脂のなかでも比較的燃焼しやすいという欠点がある。この為、アクリル系樹脂でも他の可燃性樹脂と同様に、難燃化するため難燃剤を添加する方法が提案されている。例えば、ポリマーの難燃化—その化学と実際技術—増補新版昭和62年2月28日(株)大成社発行には、アクリル系樹脂の難燃剤として、有機塩素化合物やホスフェートエステル、トリクレジルホスフェートのごとき有機リン系化合物、が記載されている。

【0003】

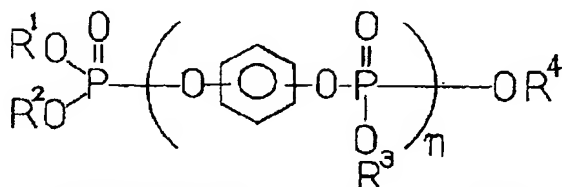
【発明が解決しようとする課題】 アクリル系樹脂は、比較的燃焼性が高いことから、難燃剤を多く要し、その種類によつては、樹脂の機器的強度や軟化点を低下させたり、成形時に、該化合物が分解して、樹脂が着色するなどアクリル系樹脂が有する光透過性に代表される優れた諸特性を失い易い。従つて、他の樹脂に有効な難燃剤が必ずしも適しておらず、アクリル系樹脂に合った難燃剤が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アクリル系樹脂及び下記〔化2〕式で表わされるポリホスフェート化合物から成る難燃性アクリル系樹脂組成物を提供するものである。

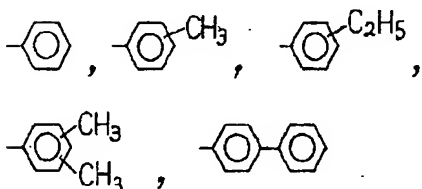
【0005】

【化2】



【0006】 式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は下記〔外2〕で示されるものの1つである。

【外2】



【0007】 本発明におけるアクリル系樹脂としては、周知のメタクリル酸メチルを主体とした重合体であり、共重合成分として(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アク

リロニトリル、無水マレイン酸、無水グルタル酸、グルタルイミド等があり、これらの二元、三元、四元の共重合体、あるいはアクリルゴム、ブタジエンゴム等のエラストマーで強化したものが該当する。

【0008】 本発明のポリホスフェート化合物は、ポリホスフェート化合物を製造する公知の方法、例えば、特開昭63-227632号公報に記載の方法があり、レゾルシン、ヒドロキノン、カテコールのこどき、ジヒドロキシベンゼン類とオキシ塩化リンを反応させた後、式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ を構成するフェノール類を反応させることによって、製造できる。

【0009】  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、同種でも異種でもよい。繰返し単位 $n$ は1~5、好ましくは、1~3である。 $n$ があまり大きいと、粘度が高くなり、また

樹脂組成物の物性に悪影響がある。

【0010】ポリホスフェート化合物の含有量は、全組成物に対して、0.5～40重量%、好ましくは1～15重量%である。これより少ない場合は、十分な難燃効果が得られず、また含有量がこれより多いと、アクリル系樹脂組成物の物性、特に強度が低下する。

【0011】本発明の難燃性アクリル系樹脂組成物は、アクリル系樹脂製造の際に、通常使用される公知の酸化防止剤、滑剤、着色剤、耐侯剤等を含有させてもよい。

【0012】本発明の難燃性アクリル系樹脂組成物は、所定成分をヘンシェルミキサー、タブラー等で機械的に混合し、バンバリーミキサーや1軸、2軸の押出機で熔融混練する方法で混合できる。この様にして得られた組成物は射出成形や押出成形により、製品に賦形することができる。また、アクリル系樹脂のその単量体又はシラップに(1)式で示すホスフェート化合物を混合、分散させ、これを重合させてもよい。この重合を鋳型のなかで行う注型重合によれば、成形した組成物が得られる。

【0013】

【発明の効果】本発明の難燃性アクリル系樹脂組成物は、本来アクリル系樹脂が有している光学、機械物性を維持したまま優れた難燃性を有している。これにより難燃性の要求される電子電気部品、OA機器部品、自動車部品、建築材料、看板、グレーディング材料等の用途に有用である。

【0014】

【実施例】実施例に用いた難燃剤は、以下の通りである。

・難燃剤A：フェニル・クレジルハイドロキノンポリホ

スフェート

・難燃剤B：テトラピフェニル・ハイドロキノンポリホスフェート

・難燃剤C：トリフェニルホスフェート

・難燃剤D：トリクレジルホスフェート

【0015】評価方法は、以下のとおりである。

・難燃性：UL94HB(JIS K6911C) 燃焼試験法に準拠し、スガ試験機製UL-94HB型燃焼性試験器を用いて、燃焼速度で評価した。

・熱変形温度：ASTM-D648に準拠し、安田精機社製148-HDRヒートディストーションテストを用いて、測定した。

・着色：JIS-K7103に準拠し、厚み3mm縦横共に5cmの板状試料を日本電色工業社製SZ-Σ80分光式色差計を用い、黄色度(YI)を測定した。

・ブリード性：上記板状試料を23℃50%RH恒温室で10日間放置後の表面状態を目視でブリードの有無を観察した。無いものは○、有るものは×とした。

【0016】実施例1～10

メタクリル樹脂(スミベックスEx住友化学工業(株)製)と、表1に示す難燃剤及びその量とをミキサーにてブレンド後、Tダイ付き40mm押出機(田辺プラスチック社製)にて、250℃の温度で平板押出を行い、100℃前後の3本のポリシングロールを経由して、3mm厚の押出板を得た。この押出板を評価した。その結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

実施例	難燃剤		難燃性	熱変形温度	着色	ブリード
	種類	量(%)	mm/秒	℃	(YI)	-
1	A	0.5	30	100	0.5	○
2	A	1	29	99	0.6	○
3	A	2	28	98	0.7	○
4	A	5	27	92	0.8	○
5	A	10	25	88	1.0	○
6	A	15	24	85	1.7	○
7	A	25	23	80	2.3	○
8	A	40	20	75	3.6	○
9	B	5	29	99	1.0	○
10	B	7.5	27	98	2.5	○

【0018】比較例1～9

表2に示す難燃剤及びその量とした以外は実施例1と同様に行った。その結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

比較例	難 燃 剤		難燃性	熱変形温度	着色	ブリード
	種 類	量(%)	mm/秒	℃	(Y I)	-
1	-	0	31	100	0.4	○
2	A	0.1	31	100	0.4	○
3	A	60	15	65	5.3	○
4	B	0.1	31	100	0.4	○
5	B	60	20	85	10.2	○
6	C	5	31	90	3.5	×
7	C	10	31	80	8.6	×
8	D	5	31	90	5.5	×
9	D	10	31	80	10.6	×